



Acylphosphin oxide compounds, their preparation and their use

Patent number: EP0007508
Publication date: 1980-02-06
Inventor: LECHTKEN PETER DR CHEM; BUETHE INGOLF DR CHEM; BRONSTERT BERND DR CHEM; HESSE ANTON DR CHEM; HOFFMANN GERHARD DR CHEM; JACOBI MANFRED DR CHEM; LYNCH JOHN DR CHEM; TRIMBORN WERNER DR CHEM; VYVIAL RUDOLF DIPL-ING
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: C07F9/53; C07F9/32; C08K5/53; G03C1/68; G03F1/02; C07F9/65; C08F2/50
- european: C07F9/32A9Q; C07F9/40A9Q; C07F9/46; C07F9/48A4; C07F9/53A9; G03F7/029
Application number: EP19790102347 19790709
Priority number(s): DE19782830927 19780714; DE19792909992 19790314; DE19792909994 19790314

Also published as:

ES482450 (A)
 EP0007508 (A)
 EP0007508 (B)
 FI68241C (C)
 FI68241B (B)

Cited documents:

CH573461
 DE1010965
 DE1518687
 US3668093
 DE2556830
 more >>

Report a data error here

Abstract of EP0007508

1. An acylphosphine oxide compound of the general formula see diagramm : EP0007508,P18,F1 where R**1 is a straight-chain or branched alkyl of 1 to 6 carbon atoms, cyclohexyl, cyclopentyl, aryl which is unsubstituted or substituted by halogen, alkyl or alkoxy, or an S-containing or N-containing five-membered or six-membered heterocyclic radical, R**2 has one of the meanings of R**1 (but R**1 and R**2 may be identical or different), or is alkoxy of 1 to 6 carbon atoms, aryloxy or aralkoxy, or R**1 and R**2 together with the P atom form a benzo-1,3,2-dioxophospholane ring, and R**3 is straight-chain or branched alkyl of 2 to 18 carbon atoms ; a cycloaliphatic radical of 3 to 12 carbon atoms ; phenyl or naphthyl which are substituted by alkyl, alkoxy or thioalkyl ; thienyl or pyridyl ; beta-acetoxyethyl or beta-carboxyethyl ; or is the group see diagramm : EP0007508,P18,F2 where R**1 and R**2 have the above meanings and X is phenylene, an aliphatic divalent radical of 2 to 6 carbon atoms or a cycloaliphatic divalent radical of 3 to 6 carbon atoms, and one or more of the radicals R**1 to R**3 may be olefinically unsaturated, with the proviso that compounds of the formulae see diagramm : EP0007508,P19,F3 and see diagramm : EP0007508,P19,F4 are excluded.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: 01.06.83

(21) Anmeldenummer: 79102347.6

(22) Anmeldetag: 09.07.79

(51) Int. Cl.³: **C 07 F 9/53, C 07 F 9/32,**
C 07 F 9/65, C 08 F 2/50,
C 08 K 5/53, G 03 C 1/68,
G 03 F 1/02

(54) Acylphosphinoxidverbindungen, ihre Herstellung und ihre Verwendung.

(30) Priorität: 14.07.78 DE 2830927
14.03.79 DE 2909994
14.03.79 DE 2909992

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.02.80 Patentblatt 80/3

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.06.83 Patentblatt 83/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
CH - A - 573 461
DE - A - 125 488
DE - A - 1 518 687
DE - A - 2 556 830
DE - C - 1 010 965
US - A - 3 668 093

(73) Patentinhaber: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder: Lechtken, Peter, Dr. Chem.
Ludwigshafener Strasse 6b
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Buethe, Ingolf, Dr. Chem.
Londoner Ring 15
D-6700 Ludwigshafen-Pfingstweide (DE)
Erfinder: Bronstert, Bernd, Dr. Chem.
Sonnenstrasse 12b
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Hesse, Anton, Dr. Chem.
Peter-Nickel-Strasse 15
D-6946 Luetzelsachsen (DE)
Erfinder: Hoffmann, Gerhard, Dr. Chem.
Pappelstrasse 22
D-6701 Otterstadt (DE)
Erfinder: Jacobi, Manfred, Dr. Chem.
Heidelberger Ring 32b
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Lynch, John, Dr. Chem.
Prager Strasse 33
D-6700 Ludwigshafen (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

O 007 508

⑤⑤ Entgegenhaltungen:

Chemical Abstracts Band 78, Nr. 17, 30. April
1973 Columbus, Ohio, USA
H. KUNZEK et al. "Reaction of acid chlorides
with trimethylsilyldiphenylphosphine. II.
Preparation and properties of aromatic acid
phosphides" Seite 499, Spalte 1, Abstract Nr.
111448 G

Chemical Abstracts Band 69, Nr. 5, 29. Juli
1968 Columbus, Ohio, USA A.
I. RAZUMOV et al. Reactivity of
organophosphorus carbonyl-containing
compounds. IV. Synthesis properties and
structure of acylphosphonates" Seite 1821,
Spalte 1, Abstract Nr. 19263 J

Chemical Abstracts Band 72, Nr. 24, 15. Juni
1970 Columbus, Ohio, USA A.
N. PUDOVIK "Reactions of dibutyl- and
diphenylphosphinous acids with saturated and
unsaturated carboxylic acid chlorides" Seite
382, Spalte 2, Abstract Nr. 132877 N

Erfinder: Trimborn, Werner, Dr. Chem.
Hardenburgstrasse 22
D-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder: Vyvial, Rudolf, Dipl.-Ing.
Alwin-Mittasch-Platz 11
D-6700 Ludwigshafen (DE)

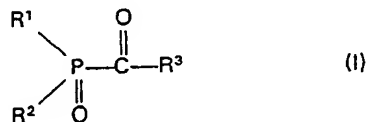
Acylphosphinoxidverbindungen, ihre Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Acylphosphinoxidverbindungen sowie ihre Herstellung und Verwendung als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen, wie Überzugsmitteln, Lacken und Druckfarben.

Es sind bereits eine Reihe von Photoinitiatoren verschiedenster Strukturen bekannt, z.B. aromatische Ketone wie Acetophenon- und Benzophenonderivate und Benzilketale, z.B. Benzildimethylketal (DE—OS 22 61 383), Benzoinäther (DE—OS 16 94 149), Thioxanthone (DE—OS 20 03 132) u.a.m. Photopolymerisierbare Massen, die mit derartigen Initiatorsystemen gehärtet werden, zeigen jedoch eine unerwünschte Vergilbung, die eine Verwendung dieser Systeme auf hellen (bzw. weißen) Flächen oder als Überzug für farbtreue Abbildungen unbrauchbar macht. Dies gilt auch für die in der US—A—3668093 beschriebenen Acylphosphinverbindungen, die überdies in ihrer Aktivität schlechter sind als die oben bezeichneten Photoinitiatoren, die den Stand der Technik repräsentieren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Acylphosphinoxidverbindungen der allgemeinen Formel (I)

15



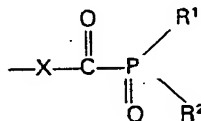
20 wobei

R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, den Cyclohexyl-, den Cyclopentyl-, einen Aryl-, halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Aryl-, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht;

R² die Bedeutung von R¹ hat, wobei R¹ und R² untereinander gleich oder verschieden sein können, oder für einen Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen Aryloxy- oder einen Arylalkoxyrest steht, oder R¹ und R² zusammen mit dem P-Atom einen Benzo-1,3,2-dioxaphospholanring bilden;

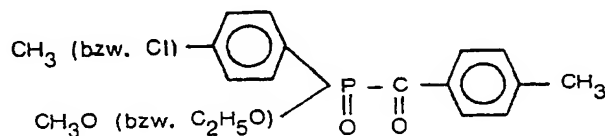
R³ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen 3 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltenden cycloaliphatischen Rest, einen alkyl-, alkoxy-, alkylthio-substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, den Thienyl- oder Pyridylrest, einen β-Acetoxyäthyl- oder β-Carboxyäthylrest oder für die Gruppierung

35



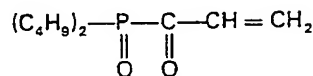
steht, worin R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und X für einen Phenylenrest oder einen 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen oder 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden cycloaliphatischen zweiwertigen Rest steht; und wobei gegebenenfalls mindestens einer der Reste R¹ bis R³ olefinisch ungesättigt ist, mit der Maßgabe, daß Verbindungen der Formeln

45



50

und



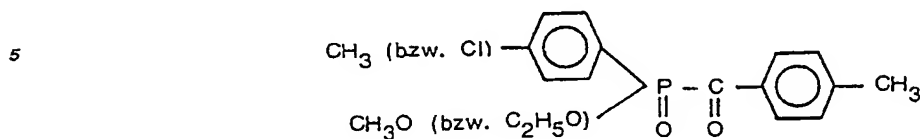
55

ausgenommen werden.

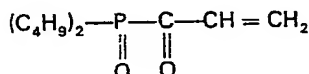
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Acylphosphinoxidverbindungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der Acylphosphinoxidverbindungen nach Formel (I), wobei

R³ zusätzlich zu R³ einen Methyl- oder Phenylrest bedeuten kann, sowie der Acylphosphinoxidverbindungen der Formeln



10 und



15

als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen, insbesondere Überzugsmitteln, Lacken und Druckfarben.

Bezüglich der allgemeinen Formel (I) der erfindungsgemäßen Acylphosphinoxidverbindungen ist im einzelnen folgendes auszuführen:

20

R¹ kann sein ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Amyl-, n-Hexyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Aryl-, wie Phenyl-, Naphthyl-, halogensubstituiertes Aryl, wie Mono- oder Dichlorophenyl-, alkylsubstituiertes Phenyl- wie Methylphenyl-, Äthylphenyl-, Isopropylphenyl-, tert.-Butylphenyl-, Dimethylphenyl-, alkoxy-substituiertes Aryl-, wie Methoxyphenyl-, Äthoxyphenyl-, Dimethoxyphenyl-, S- oder N-haltige fünf- oder

25

sechsgliedrige Ringe, wie Thienyl-, Pyridyl-.
Außer der Bedeutung von R¹ kann R² sein ein Alkoxyrest mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methoxy-, Äthoxy-, i-Propoxy-, Butoxy-, Äthoxyäthoxy-, ein Aryloxyrest, wie Phenoxy-, Methylphenoxy-, ein aryl-substituierter Alkoxyrest, wie Benzyloxy-;

30

R¹ kann mit R² zu einem Benzo- 1,3,2-dioxaphospholanring verbunden sein.

30

R³ kann sein ein Äthyl-, i-Propyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, tert.-Butyl-, i-Amyl-, n-Hexyl-, Heptyl-, n-Octyl-, 2-Äthylhexyl-, i-Nonyl-, Dimethylheptyl-, Lauryl-, Stearyl-, Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, i-Methylcyclopentyl-, Cyclohexyl-, i-Methylcyclohexyl-, Norbornadienyl-, Adamantyl-, Dimethyloctyl-, Dimethylnonyl-, Dimethyldeeryl-, Methylphenyl-, Dimethylphenyl-, Trimethylphenyl-, tert.-Butylphenyl-, Isopropylphenyl-, Methoxyphenyl-, Dimethoxyphenyl-, i-Propoxyphenyl-, Methylthiophenyl-, α- und β-Naphthyl-, Thienyl-, Pyridyl-, β-Acetoxyäthyl- oder β-Carboxyäthylrest.

35

R¹ und R² können außerdem C—C-Doppelbindungen enthalten, die es erlauben, den Photoinitiatoren in das Bindemittel einzupolymerisieren.

Als Beispiele für die erfindungsgemäßen Acylphosphinoxidverbindungen seien genannt:

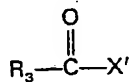
40

Isobutyroyl-methylphosphinsäuremethylester
Isobutyroyl-phenylphosphinsäuremethylester
Pivaloyl-phenylphosphinsäuremethylester
2-Äthylhexanoyl-phenylphosphinsäuremethylester
Pivaloyl-phenylphosphinsäureisopropylester
45 p-Toluyll-phenylphosphinsäuremethylester
o-Toluyll-phenylphosphinsäuremethylester
2,4-Dimethylbenzoyl-phenylphosphinsäuremethylester
p-tert.-Butyl-benzoylphenylphosphinsäureisopropylester
Pivaloyl-(4-methylphenyl)-phosphinsäuremethylester
50 Pivaloyl-phenylphosphinsäurevinylester
Acryloyl-phenylphosphinsäuremethylester
Isobutyroyl-diphenylphosphinoxid
Pivaloyl-diphenylphosphinoxid
1-Methyl-1-cyclohexanoyl-diphenylphosphinoxid
55 2-Äthylhexanoyl-diphenylphosphinoxid
p-Toluyll-diphenylphosphinoxid
o-Toluyll-diphenylphosphinoxid
p-tert.-Butylbenzoyldiphenylphosphinoxid
3-Pyridylcarbonoyl-diphenylphosphinoxid
60 Acryloyldiphenylphosphinoxid
Benzoyl-diphenylphosphinoxid
2,2-Dimethyl-heptanoyl-diphenylphosphinoxid

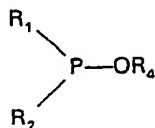
65

Terephthaloyl-bis-diphenylphosphinoxid
Adipoyl-bis-diphenylphosphinoxid.

Die Herstellung derartiger Verbindungen gelingt durch Umsetzung von Säurehalogeniden der Formel



$X' = Cl, Br$, mit Phosphinen der Formel

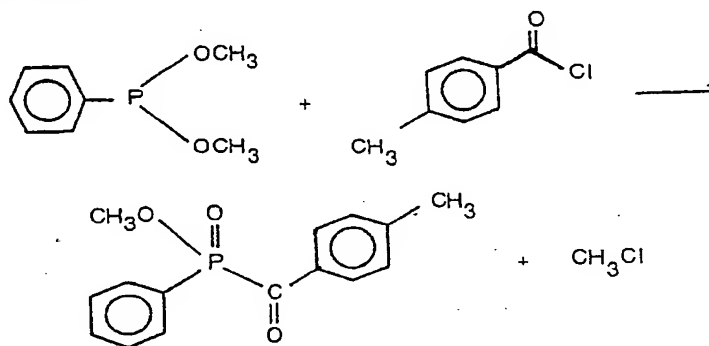


- 15 $R_4 =$ geradkettiger oder verzweigter C_1 - bis C_6 -Alkyl-, oder Cycloalkylrest mit 5 oder 6 C-Atomen.
 Die Umsetzung kann in einem Lösungsmittel wie einem Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch wie Petroläther, Toluol, Cyclohexan, einem Äther, anderen üblichen inerten organischen Lösungsmitteln, oder auch ohne Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen $-30^\circ C$ und $+130^\circ C$, bevorzugt bei 10 bis $100^\circ C$, ausgeführt werden. Das Produkt kann aus dem Lösungsmittel direkt auskristallisiert werden, hinterbleibt nach dem Abdampfen oder wird im Vakuum destilliert.
 20 Die Herstellung der Säurehalogenide

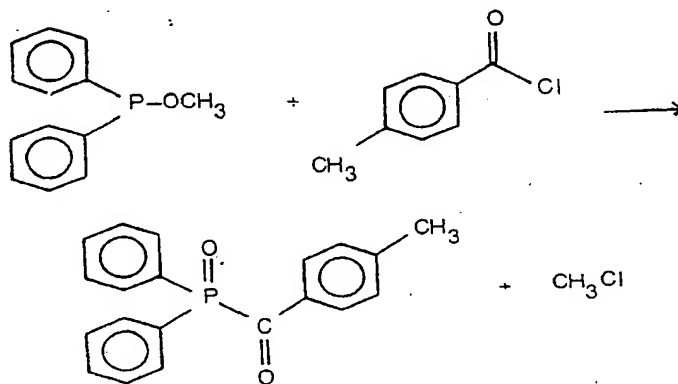


und des substituierten Phosphins $R^1R^2POR^4$ erfolgt nach Verfahren, die dem Fachmann aus der Literatur bekannt sind (z.B. Weygand-Hilgetag, Organisch-Chemische Experimentierkunst, 4. Auflage, S. 246—256, J. A. Barth-Verlag, Leipzig 1970 sowie K. Sasse in Houben-Weyl, Band 12/1, S. 208—209, G. Thieme-Verlag, Stuttgart).

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen läßt sich folgendermaßen beispielhaft beschreiben:



bzw.



0 007 508

Geeignete Phosphine sind zum Beispiel Methyldimethoxyphosphin, Butyldimethoxyphosphin, Phenyldimethoxyphosphin, Tolyldimethoxyphosphin, Phenyldiäthoxyphosphin, Tolyldiäthoxyphosphin, Phenyldiisopropoxyphosphin, Tolyldiisopropoxyphosphin, Phenyldibutoxyphosphin, Tolyldibutoxyphosphin bzw. Dimethylmethoxyphosphin, Dibutylmethoxyphosphin, Dimethylbutoxyphosphin, Diphenylmethoxyphosphin, Diphenyläthoxyphosphin, Diphenylpropoxyphosphin, Diphenylisopropoxyphosphin, Diphenylbutoxyphosphin die zu den erfindungsgemäßen Verbindungen führen.

Als Säurehalogenide eignen sich Chloride und Bromide, besonders bevorzugt sind jedoch Säurechloride.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind insbesondere folgende:

10

15

20

25

30

35

40

45

50

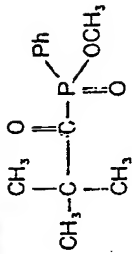
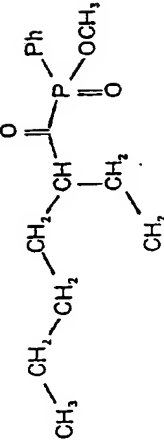
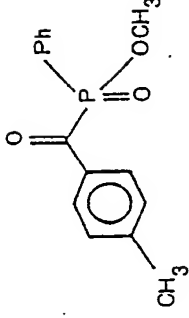
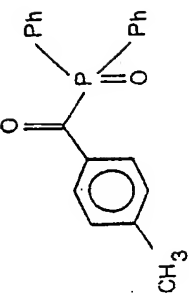
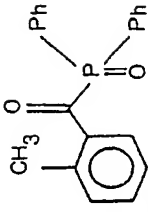
55

60

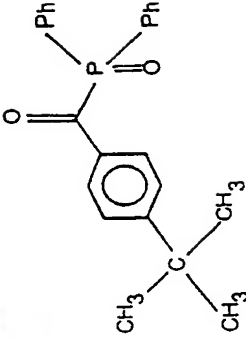
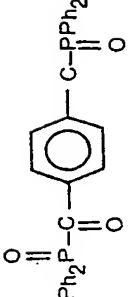
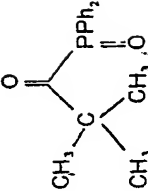
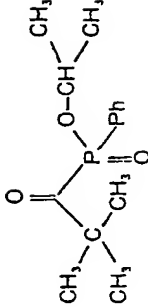
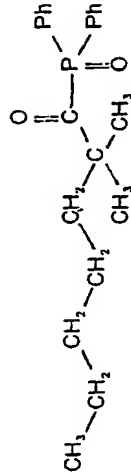
65

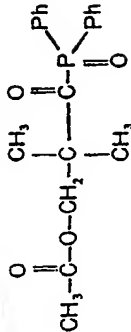
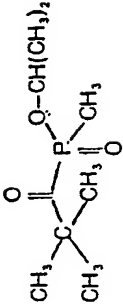
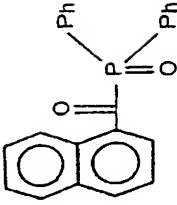
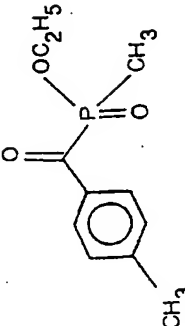
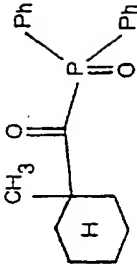
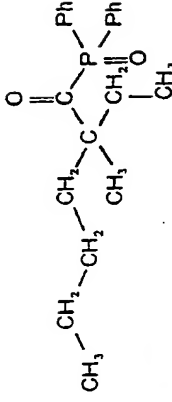
TABELLE 1

Beispiele der erfindungsgemäßen Verbindungen (Ph = Phenyl)

Verbindung	Schmp. (°C)	Sdp. (°C)	Ausbeute	Analyse		
				C	N	P
	—	104/40 Pa	65%	ber. 60,0 gef. 59,8	7,08 6,9	12,9 12,4
	—	164/160 Pa	65%	ber. 64,06 gef. 63,8	7,83 8,1	11,03 11,0
	101	—	70%	ber. 65,69 gef. 65,7	5,47 5,6	11,31 11,0
	105	—	73%	ber. 75,00 gef. 75,3	5,31 5,8	9,69 9,3
	107	—	84%	ber. 75,00 gef. 74,7	5,31 5,4	9,69 9,5

0 007 508

Verbindung	Schmp. (°C)	Sdp. (°C)	Ausbeute	Analyse			
				C	N	P	
	136	-	83%	ber. 76,24 gef. 76,0	6,35 6,5	8,56 8,7	
	205	-	35%	ber. 71,91 gef. 71,8	4,49 4,8	11,61 11,0	
	114	-	81%	ber. 71,33 gef. 71,0	6,64 6,5	10,84 11,0	
	-	120/67 Pa	60%	ber. 62,68 gef. 63,0	7,84 8,0	11,57 11,4	
	-	-	90%	ber. 73,68 gef. 73,6	7,89 8,1	9,06 8,6	

Verbindung	Schmp. (°C)	Sdp. (°C)	Ausbeute	Analyse		
				C	N	P
	-	-	90%	ber. 66,28 gef. 65,9	6,11 6,1	9,01 8,6
	-	51°/40 Pa	80%	ber. 52,43 gef. 52,1	9,22 9,1	15,05 14,9
	166	-	65%	ber. 77,52 gef. 77,7	4,79 4,8	8,71 8,4
	-	102°/7 Pa	60%	ber. 58,41 gef. 58,9	6,64 6,7	13,71 13,5
	80	-	26%	ber. 73,62 gef. 73,3	7,06 7,1	9,51 9,6
	-	-	90%	ber. 73,68 gef. 73,9	7,89 8,1	9,06 9,4

Die Verbindungen der erfindungsgemäßen Struktur zeigen eine sehr gute Reaktivität als Photoinitiatoren für photopolymerisierbare Monomere mit mindestens einer C—C-Mehrfachbindung und Mischungen derselben miteinander und mit bekannten Zusatzstoffen. Die erfindungsgemäßen Acylphosphinoxidverbindungen eignen sich besonders gut als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen für Überzüge und Lacke. Sie sind hinsichtlich der Vergilbung der so erhaltenen Lacke bzw. Überzüge bekannten Photoinitiatoren (z.B. Benzildimethylketal) weit überlegen.

Bevorzugt sind dabei Acyl-phenyl-phosphinsäureester bzw. Acyldiphenylphosphinoxide, deren Acylrest sich von einer sekundär- oder tertiär-substituierten aliphatischen Carbonsäure wie Pivalinsäure, 1-Methylcyclohexancarbonsäure, Norbornancarbonsäure, α,α -Dimethylalkancarbonsäuren (Versatic®-Säure mit 9 bis 13 Kohlenstoffatomen), 2-Äthylhexancarbonsäure, oder von einer substituierten aromatischen Carbonsäure wie p-Methylbenzoesäure, o-Methylbenzoesäure, 2,4-Dimethylbenzoesäure, p-tert.-butylbenzoesäure, 2,4,5-Trimethylbenzoesäure, p-Methoxybenzoesäure oder p-Methylthiobenzoessäure ableiten.

Als photopolymerisierbare Monomere eignen sich die üblichen Verbindungen und Stoffe mit polymerisierbaren C—C-Doppelbindungen, die durch z.B. Aryl-, Carbonyl-, Amino-, Amid-, Amido-, Ester-, Carboxy- oder Cyanid-Gruppen, Halogenatome oder C—C-Doppel- oder C—C-Dreifachbindungen aktiviert sind. Genannt seien beispielsweise Vinyläther und Vinylderivate, Styrol, Vinyltoluol, Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester mit ein- und mehrwertigen Alkoholen, deren Nitrile oder Amide, Malein- und Fumarester sowie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol und Allylester wie Diallylphthalat.

Als polymerisierbare höhermolekulare Verbindungen sind beispielsweise geeignet: ungesättigte Polyester, hergestellt aus α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit gesättigten bzw. aromatischen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder Terephthalsäure, durch Umsetzung mit Alkandiolen wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol oder oxalkyliertem Bisphenol A; Epoxidacrylate, hergestellt aus Acryl- oder Methacrylsäure und aromatischen oder aliphatischen Diglycidyläthern und Urethanacrylate (z.B. hergestellt aus Hydroxyalkylacrylaten und Polyisocyanaten), sowie Polyesteracrylate (z.B. hergestellt aus hydroxylgruppenhaltigen gesättigten Polyestern und Acryl- oder Methacrylsäure).

Gegebenenfalls können die photopolymerisierbaren Überzugsmittel, Lacke und Druckfarben auch als wäßrige Dispersionen vorliegen oder zur Anwendung gebracht werden.

Den photopolymerisierbaren Verbindungen, deren Zusammensetzung für den jeweiligen Verwendungszweck dem Fachmann geläufig ist, können in an sich bekannter Weise gesättigte und/oder ungesättigte Polymere sowie weitere Zusatzstoffe wie Inhibitoren gegen die thermische Polymerisation, Paraffine, Pigmente, Farbstoffe, Peroxide, Verlaufs Hilfsmittel, Füllstoffe, Mattierungsmittel und Glasfasern sowie Stabilisatoren gegen thermischen oder photochemischen Abbau zugesetzt sein.

Solche Gemische sind dem Fachmann bekannt und Art und Menge der Zusätze hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden dabei im allgemeinen in einer Konzentration von 0,001 bis 20%, insbesondere von 0,01 bis 15%, vorzugsweise von 0,1 bis 5%, bezogen auf die photopolymerisierbare Masse, eingesetzt. Sie können gegebenenfalls mit Beschleunigern kombiniert werden, die den hemmenden Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Photopolymerisation beseitigen.

Solche Beschleuniger bzw. Synergisten sind beispielsweise sekundäre und/oder tert. Amine wie Methyl-diäthanolamin, Dimethyläthanolamin, Triäthylamin, Triäthanolamin, p-Dimethylamino-benzoesäureäthylester, Benzyl-dimethylamin, Dimethylaminoäthylacrylat, N-Phenylglycin, N-Methyl-N-Phenylglycin und analoge, dem Fachmann bekannte Verbindungen. Zur Beschleunigung der Aushärtung können weiterhin aliphatische und aromatische Halogenide dienen wie 2-Chloromethylnaphthalin, 1-Chlor-2-chlormethylnaphthalin, sowie Radikalbildner wie Peroxide und Azo-Verbindungen.

Als Strahlungsquellen für das die Polymerisation solcher Mischungen auslösende Licht verwendet man solche, die Licht vorzugsweise im Absorptionsbereich der erfindungsgemäßen Verbindungen ausstrahlen, d.h. zwischen 230 und 450 nm. Besonders geeignet sind Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruck- und Hochdruckstrahler, sowie (superaktinische) Leuchtstoffröhren oder Impulsstrahler. Die genannten Lampen können gegebenenfalls dotiert sein.

Die in den nachstehenden Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Volumenteile verhalten sich zu Teilen wie Liter zu Kilogramm.

Beispiel 1

Zu einer Mischung aus 1350 Volumenteilen Petroläther (Siedebereich 40—70°C), 180 Volumenteilen N,N-Diäthylanilin und 67 Volumenteilen Methanol werden unter Rühren bei 0°C 225 Teile Diphenylchlorphosphin, gelöst in 220 Volumenteilen Petroläther, zugegeben. Danach rührt man die Mischung noch 2 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Abkühlung auf ca. +5°C saugt das ausgeschiedene Aminhydrochlorid ab und destilliert das Filtrat zunächst bei 1300—2500 Pa, um alles Leichtsiedende zu entfernen. Sodann wird das Diphenylmethoxyphosphin bei 13 bis 130 Pa fraktioniert destilliert. Sdp. _{67 Pa} 120—124°C. Ausbeute: 175 Teile (80% bezogen auf Diphenylchlorphosphin).

0 007 508

Zu 36,2 Teilen Pivaloylchlorid tropft man unter Rühren bei 30—60°C 64,8 Teile Diphenylmethoxyphosphin zu. Nach vollendeter Zugabe läßt man noch 30 min nachreagieren, kühlt auf 0—10°C ab und kristallisiert das ausgefallene Produkt aus Cyclohexan um.

- 5 Ausbeute: 69,5 Teile Pivaloyldiphenylphosphinoxid (81% der Theorie).
Schmp. 110—112°C, NMR (CDCl₃, δ), 1,33 (S), 7,4—8,0 (m)

10 Analyse C₁₇H₁₉O₃P (286): C 71,33 H 6,64 P 10,84
gef.: C 71,0 H 6,5 P 11,0

Beispiel 2

- 15 Zu 77 Teilen Toluylsäurechlorid werden 108 Teile Methoxydiphenylphosphin (nach Beispiel 1 hergestellt), gelöst in 200 Volumenteilen Toluol, zugegeben. Danach wird 60 min auf 50°C erwärmt, dann abgekühlt, der Niederschlag von Toluyldiphenylphosphinoxid abgesaugt und aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 117 Teile (73% d. Th.), Schmp. 105°C

NMR (CDCl₃, δ): 2,35 (S); 7,2—8 (m)

20 Analyse C₂₀H₁₇O₂P (320) ber.: C 75,00 H 5,31 P 9,69
gef.: C 75,3 H 5,8 P 9,3

Beispiel 3

- 25 In Analogie zu Beispiel 2 werden aus 77 Teilen 2-Methylbenzoesäurechlorid und 108 Teilen Methoxydiphenylphosphin 134 Teile 2-Methylbenzoyl-diphenylphosphinoxid hergestellt. Ausbeute 84% d.Th., Schmp. 107°C

NMR (CDCl₃, δ): 2,5 (S); 7,2—8 (m); 8,8 (m)

30 Analyse C₂₀H₁₇O₂P (320) ber.: C 75,0 H 5,31 P 9,69
gef.: C 74,7 H 5,4 P 9,5

Beispiel 4

- 35 In Analogie zu Beispiel 1 werden 41,3 Teile p-tert.-Butylbenzoesäurechlorid mit 45,4 Teilen Methoxydiphenylphosphin, gelöst in 20 Teilen Toluol, bei 50°C in 90 min umgesetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels am Rotations-Verdampfer wird aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 63 Teile (83% d.Th.) Schmp. 136°C
NMR (CDCl₃, δ): 1,3 (S); 7,3—8,1 (m); 8,5 (d)

40 Analyse C₂₃H₂₃O₂P (362) ber.: C 76,24 H 6,35 P 8,56
gef.: C 76,0 H 6,5 P 8,7

Beispiel 5

- 45 In Analogie zu Beispiel 2 werden aus 52 Teilen Terephthalsäuredichlorid, gelöst in 200 Teilen Toluol, und 108 Teilen Methoxydiphenylphosphin 46 Teile Terephthaloyl-bis-diphenylphosphinoxid hergestellt (Ausbeute 35% d.Th.) Schmp. 205°C.

50 NMR (CDCl₃, δ): 6,8—8,2 (m)

Analyse C₃₂H₂₄O₄P₂ (534) ber.: C 71,91 H 4,49 P 11,61
gef.: C 71,8 H 4,8 P 11,0

Beispiel 6

- 55 In der Arbeitsweise wie nach Beispiel 2 werden aus 80 Teilen 1-Methyl-1-cyclohexancarbonsäurechlorid und 108 Teilen Methoxydiphenylphosphin ohne Lösungsmittel 100 Teile 1-Methyl-cyclohexylcarbonyldiphenylphosphinoxid als öliges Rohprodukt erhalten, das durch Chromatographieren an Kieselgel (Laufmittel Toluol) gereinigt wird.

60 Ausbeute: 42 Teile (26% d.Th.) Schmp. 80°C
NMR (CDCl₃, δ): 1,4 (S); 1,1—1,6 (m); 2,1—2,4 (m); 7,3—8,0 (m)

Analyse C₂₀H₂₃O₂P (326) ber.: C 73,62 H 7,06 P 9,51
gef.: C 73,3 H 7,1 P 9,6

65

0 007 508

Beispiel 7

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus 88 Teilen 2-Methyl-2-äthylhexansäurechlorid und 108 Teilen Methoxydiphenylphosphin 165 Teile 2 - Methyl - 2 - Äthyl - hexanoyl - diphenylphosphinoxid als öliges Rohprodukt erhalten. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: 5 Toluol/Äther 3:1) erhält man das Produkt als leicht gelbliches Öl. Ausbeute 154 Teile (90% d.Th.)

NMR (CDCl_3 , δ): 1.2 (s); 0.5—2.2 (m); 7.3—8.1 (m)

10 Analyse $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ (342) ber.: C 73,68 H 7,89 P 9,06
gef.: C 73,9 H 8,1 P 9,4

Beispiel 8

Analog zu Beispiel 1 tropft man bei 50°C 43,2 Teile Methoxydiphenylphosphin zu 35,3 Teile 2,2-Dimethylheptancarbonsäurechlorid (@Versatic-Säurechlorid). Man rührt 3 h bei 50°C, kühlt auf 15°C 15 ab und rührt die Mischung in eine Aufschlämmung von 60 g Kieselgel in 350 ml Toluol ein, rührt noch eine Stunde unter Eiskühlung. Dann wird abgesaugt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Versatoyl-diphenylphosphinoxid hinterbleibt als viskoses Öl.

Ausbeute 62 Teile (90% d.Th.)

20 NMR (CDCl_3 , δ): 0.4—2.3 (m); 7.2—8.1 (m)

Analyse $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ (342) ber.: C 73,68 H 7,89 P 9,06
gef.: C 73,6 H 8,1 P 8,6

Beispiel 9

25 Zu einer Mischung aus 600 Volumen-Teilen Petroläther, 263 Teilen N,N-Diäthylanilin und 120 Teilen Isopropanol tropft man innerhalb einer Stunde bei 0°C 143 Teile Phenyldichlorphosphin. Danach wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, und dann nach Aufarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben destilliert. Das Diisopropoxy-phenylphosphin destilliert bei 68—72°C/40 Pa, Ausbeute 126 30 Teile (69% d.Th.)

158 Teile Diisopropoxyphenylphosphin werden unter gutem Rühren bei 50—60°C langsam zu 84 Teilen Pivalinsäurechlorid zugegeben. Man rührt weitere zwei Stunden und fraktioniert im Vakuum. Pivaloyl-phenylphosphinsäureisopropylester destilliert bei 119—121°C/67 Pa.

35 Ausbeute 112 Teile (60% d.Th.)

NMR (CDCl_3 , δ) 1,25 (s); 1,33 (t); 4,5 (m); 7,3—8 (m)

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$ (268): ber.: C 62,68 H 7,84 P 11,57
gef.: C 63,0 H 8,0 P 11,4

40

Beispiel 10

Zu einer Mischung aus 1000 Volumenteilen Toluol, 421 Volumenteilen N,N-Diäthylanilin und 100 Volumenteilen Methanol werden bei 0°C 214 Teile Phenyldichlorphosphin zugegeben. Danach rührt 45 man noch 1 Stunde bei Raumtemperatur, saugt den Niederschlag von Aminhydrochlorid ab und fraktioniert. Das Dimethoxyphenylphosphin destilliert bei 46—50°C/26—39 Pa.

Ausbeute: 190 Teile (93% d.Th.)

50 Zu 78,7 Teilen Pivaloylchlorid werden bei 15°C 110,5 Teile Dimethoxyphenylphosphin zuge-
tropft. Man erwärmt danach noch 30 min auf 50°C und destilliert dann das Reaktionsgemisch.
Pivaloylphenylphosphinsäuremethylester geht bei 104—107°C/40 Pa über.

Ausbeute: 101,3 Teile (65% d.Th.)

NMR (CDCl_3 , δ): 1,3 (s); 3,75 (d); 7,4—8 (m).

55

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$ (240) ber.: C 60,0 H 7,08 P 12,9
gef.: C 59,8 H 6,9 P 12,4

Beispiel 11

60 Zu 163 Teilen 2-Äthylhexansäurechlorid werden bei 30°C 170 Teile Dimethoxyphenylphosphin
(Beispiel 4) zugetropft.

Anschließend wird 50 min bei 50°C gerührt, dann im Ölvakuum fraktioniert.

2-Äthylhexanoyl-phenylphosphinsäuremethylester geht bei 160—168°C/160 Pa über.

65

Ausbeute: 230 Teile (81% d.Th.)
NMR (CDCl₃, δ): 0,6—2 (m); 3,2 (q); 3,8 (d), 7,3—8 (m)

Analyse: C₁₅H₂₂O₃P (281) ber.: C 64,06 H 7,83 P 11,03
gef.: C 63,8 H 8,1 P 11,0

Beispiel 12

Zu 155 Teilen 4-Methylbenzoylchlorid, gelöst in 250 Volumenteilen Toluol, werden bei 30°C 170 Teile Dimethoxyphenylphosphin zugegeben. Man läßt 60 min nachreagieren, kühlt dann auf 0°C ab und saugt den Niederschlag ab. Nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan schmilzt 4-Methylbenzoylphenylphosphinsäuremethylester bei 99—101°C.

Ausbeute: 180 Teile (65% d.Th.)
NMR: 2,25 (s); 3,7 (d); 7—8,1 (m)

Analyse: C₁₅H₁₅O₃P (274) ber.: C 65,69 H 5,47 P 11,31
gef.: C 65,7 H 5,6 P 11,0

Beispiel 13

Ein deckend pigmentierter Lack wird hergestellt aus einer Mischung von 100 Teilen des Umsetzungsprodukts aus Bisphenol-A-diglycidyläther und 2 Mol Acrylsäure, 122 Teilen Butandiol-1,4-diacrylat, 6 Teilen n-Butanol, 122 Teilen TiO₂-Pigment. Lacke dieser Art sind dem Fachmann bekannt. Zu dieser Mischung gibt man 6,5 Teile 2-Methylbenzoyl-diphenylphosphinoxid als Photoinitiator. Der fertig formulierte Lack wird in einer Dicke von 75 μ auf Glasplatten aufgerakelt und mit einer Hg-Hochdrucklampe (Leistung 80 W/cm Bogenlänge) bestrahlt. Der Abstand Lampe — Lackfilm betrug 10 cm. Die Proben wurden in einer Inertgasatmosphäre auf einem in seiner Laufgeschwindigkeit kontinuierlich verstellbaren Transportband unter der Lampe hindurchgezogen.

Bei Transportbandgeschwindigkeiten bis zu 6 m/min erhält man kratzfeste, durchgehärtete und völlig weiße Lackfilme.

Beispiel 14

Zu einem Bindemittel aus 65 Teilen eines Umsetzungsproduktes aus Bisphenol-A-diglycidyläther mit zwei Äquivalenten Acrylsäure und 35 Teilen Butandiol-1,4-diacrylat werden jeweils drei Teile Photoinitiator gegeben. Diese Mischungen werden in einer Schichtdicke von 80 μ mit einer Rakel auf Glasplatten aufgezogen und bestrahlt (Hg-Hochdrucklampe, 80 W/cm Bogenlänge, Abstand 10 cm). Die zur Erzielung einer nagelharten, kratzfesten Oberfläche notwendige Bestrahlungsdauer wird durch die maximal mögliche Transportbandgeschwindigkeit wiedergegeben, mit der die Proben unter der Lampe durchgezogen werden können. Es wurden beispielsweise folgende Werte gemessen:

Tabelle 2
Härtungsaktivität der Photoinitiatoren

Initiator	Maximale Transportbandgeschwindigkeit in m/min		
	unter Luft	unter Inertgas	unter Luft, Zusatz von 3% N-Phenylglycin
Pivaloylphenylphosphinsäuremethylester	10	150	10
Toluyll-phenylphosphinsäuremethylester	10	70	25
2-Äthylhexanoyl-phenylphosphinsäuremethylester	—	40	
Toluyll-diphenylphosphinoxid	—	70	25
2-Methylbenzoyldiphenylphosphinoxid	—	70	
Pivaloyldiphenylphosphinoxid	11	150	25
Benzoyldiphenylphosphin (US—PS 3 668 093)	<10	<12	
p-Dimethylaminobenzoyldiphenylphosphin (US—PS 3 668 093)	12	12	

0 007 508

Beispiel 15

Zu einem nach Beispiel 14 hergestellten Lack werden 3% N-Phenylglycin zugegeben. Anschließend wird wie in Beispiel 14 auf Glasplatten aufgezogen und belichtet. Die Ergebnisse folgen aus Tabelle 2.

Beispiel 16

Durch Veresterung von 431 Teilen Maleinsäureanhydrid und 325 Teilen Phthalsäureanhydrid mit 525 Teilen Propylenglykol 1,2 wird ein ungesättigter Polyester hergestellt. Nach Zugabe von 0,01% Hydrochinon wird von dem Polyester eine 66 prozentige Lösung in Styrol hergestellt. 97 Teile dieses UP-Harzes werden mit 1,5 Teilen Pivaloyldiphenylphosphinoxid versetzt.

Für die Lichthärtungsversuche werden zu 100 Teilen dieser Mischung 10 Teile einer 1 prozentigen Lösung von Paraffin (Erweichungsbereich 50—52°C) in Styrol zugesetzt und das Harz auf Glasplatten mit einem Filmaufziehgerät der Spalttiefe 400 μ aufgetragen. Nach etwa einminütigem Ablüften werden die Filme mit Leuchtstofflampen (Philips TLA 05/40 W), die im Abstand von 4 cm angebracht sind, belichtet.

Nach einer Belichtungsdauer von 4 min haben die Filme eine Pendelhärte von 76 s (nach König) und sind schleif- und schwabbelbfähig.

Beispiel 17

Ein nach Beispiel 14 hergestelltes Bindemittel wird mit jeweils drei Teilen eines Photoinitiators laut Tabelle 2 gemischt und anschließend in einer Schichtdicke von 76 μ auf weißes Photopapier aufgezogen und unter Inertgas mit einer Geschwindigkeit von 72 m/min unter einer Hg-Hochdrucklampe (Leistung 80 W/cm Bogenlänge) hindurchgezogen. Die so gehärteten Proben waren nagelhart und hochglänzend. Wie Tabelle 3 zeigt, übertreffen die erfindungsgemäßen Verbindungen bei weitem den Stand der Technik, der durch die Initiatoren Benzildimethylketal und das Gemisch Benzildimethylketal/Benzophenon/Methyldiäthanolamin charakterisiert ist.

Tabelle 3
Vergilbung photopolymerisierter Lacke

Initiator	angewandte Konzentration	Vergilbung gemessen nach Yellowness-Index +)
Benzildimethylketal	3%	9,20
Benzildimethylketal/ Benzophenon/Methyldiäthanolamin (2:1:3)	6%	8,15
Pivaloyl-diphenylphosphinoxid	3%	-3,33
p-Toluyldiphenylphosphinoxid	3%	-3,72
Pivaloyl-phenylphosphinsäuremethylester	3%	-2,34

+) Yellowness-Index nach ASTM D 1925—G7 mit Gerät DMC 25 der Fa. Zeiss

Beispiel 18

Zur Messung der Härtingsaktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen in photopolymerisierbaren ungesättigten Polyesterharzen wurde der Temperaturverlauf während der Belichtung aufgezeichnet. Dazu wurden folgende Harze hergestellt:

Harz A: Durch Schmelzkondensation von Maleinsäure, o-Phthalsäure, Äthylenglykol und Propylenglykol-1,2 im Molverhältnis 1:2:2,4:0,85 erhält man einen ungesättigten Polyester mit einer Säurezahl von 50.

Harz B: Aus Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure und Diäthylenglykol im Molverhältnis 1:0,5:1,5 erhält man ein UP-Harz der Säurezahl 46.

Zur Anwendung werden beide Harze 65 prozentig in Styrol gelöst und mit 100 ppm Hydrochinon stabilisiert.

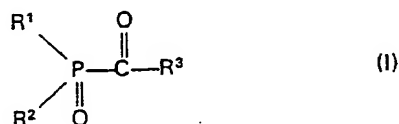
10 g eines solchen Harzes werden mit 0,35% des jeweiligen Photoinitiators sensibilisiert und danach in einer Weißblechschale (Durchmesser 3,8 cm) bestrahlt, die zur Wärmeisolation in Polyurethan-Hartschaum eingebettet ist. Als Strahlungsquelle dient ein UV-Feld (87 x 49 cm) aus zehn nebeneinander angeordneten Lampen (TUV 40 W/0,5, Phillips, der Abstand zur Probe beträgt 10 cm). Der Temperaturverlauf im Harz während der Härtung wird über ein Thermoelement mit Schreiber registriert. Die erhaltenen Meßwerte sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4
Temperaturverlauf während der Photopolymerisation

Photo-Initiator	Konzentration	Harz	Härtungszeit (Zeit zwischen 25°C und T _{max})	maximal erreichte Proben- temperatur T _{max} (°C)
Pivaloyl-phenylphosphin- säuremethylester	0,35%	A	18 min 15 s	106
	0,35%	B	13 min	112
Toluyldiphenylphosphinoxid	0,35%	A	15 min 15 s	122
	0,35%	B	10 min 5 s	133
4-tert.-Butyl-benzoyl-di- phenylphosphinoxid	0,35%	A	14 min 55 s	120
Terephthaloyl-bis-diphenyl- phosphinoxid	0,35%	A	21 min 15 s	109

Patentansprüche

1. Acylphosphinoxidverbindungen der allgemeinen Formel

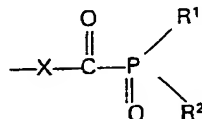


wobei

R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, den Cyclohexyl- den Cyclopentyl-, einen Aryl-, halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Aryl-, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht;

R² die Bedeutung von R¹ hat, wobei R¹ und R² untereinander gleich oder verschieden sein können, oder für einen Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen Aryloxy oder einen Arylalkoxyrest steht, oder R¹ und R² zusammen mit dem P-Atom einen Benzo-1,3,2-dioxaphospholanring bilden;

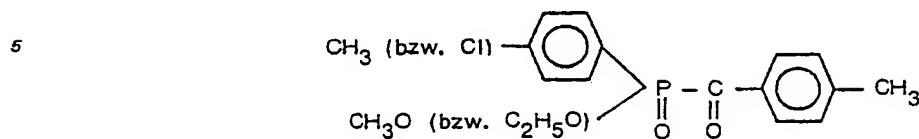
R³ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen 3 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltenden cycloaliphatischen Rest, einen alkyl-, alkoxy-, alkylthio-substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, den Thienyl- oder Pyridylrest, einen β-Acetoxyäthyl- oder β-Carboxyäthylrest oder für die Gruppierung



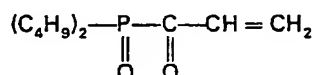
steht, worin R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und X für einen Phenylrest oder einen 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen oder einen 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden cycloaliphatischen zweiwertigen Rest steht;

0 007 508

und wobei gegebenenfalls mindestens einer der Reste R^1 bis R^3 olefinisch ungesättigt ist, mit der Maßgabe, daß Verbindungen der Formeln



10 und



15 ausgenommen werden.

2. Acylphosphinoxidverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 ein tertiärer aliphatischer Rest ist.

3. Acylphosphinoxidverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 ein mono-, di- oder trialkylsubstituierter Phenylrest ist, wobei der oder die Alkylreste 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten.

4. Verfahren zur Herstellung der Acylphosphinoxidverbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man Säurehalogenide der allgemeinen Formel



30 worin X' für Chlor oder Brom steht und R^3 die oben genannte Bedeutung hat, mit einem Phosphin der allgemeinen Formel

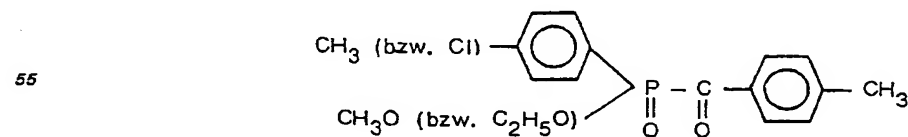


40 worin R^1 und R^2 die oben genannte Bedeutung haben und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest oder einen Cycloalkylrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen stehen, bei Temperaturen zwischen -30 und $+130^\circ\text{C}$ gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels umgesetzt.

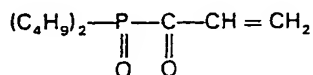
5. Verwendung der Acylphosphinoxide der allgemeinen Formel



50 nach Anspruch 1, 2 oder 3, in der $R^{3'}$ zusätzlich zu R^3 einen Methyl- oder Phenylrest bedeuten kann, sowie der Acylphosphinoxid-Verbindungen der Formeln



60 und

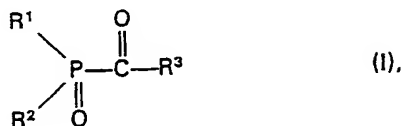


65 als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen.

6. Verwendung der Acylphosphinoxide nach Anspruch 5, in Kombination mit sekundären und/oder tertiären Aminen.

Revendications

1. Dérivés d'oxydes d'acyl-phosphines de la formule générale

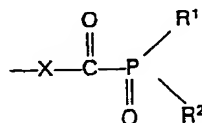


dans laquelle

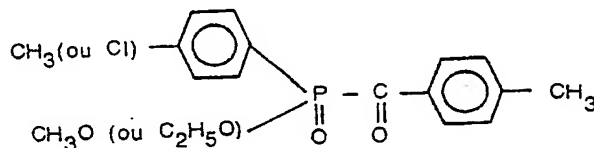
R¹ désigne un radical alcoyle en C₁ à C₆ à chaîne droite ou ramifiée, un groupe cyclohexyle ou cyclopentyle, un groupe aryle éventuellement halo-, alcoyl- ou alcoxy- substitué ou un group hétérocyclique penta- ou hexagonal avec des atomes de soufre ou d'azote;

R² possède les significations définies pour R¹, R¹ et R² pouvant être identiques ou différents, ou peut aussi représenter un radical alcoxy en C₁ à C₆ ou un groupe aryloxy ou aryl-alcoxy, R¹ et R² pouvant de plus former avec l'atome de phosphore adjacent un noyau benzo-1,3,2-dioxa-phospholanne;

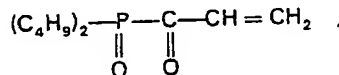
R³ représenté un radical alcoyle en C₂ à C₁₈ à chaîne droite ou ramifiée, un groupe cyclo-aliphatique en C₃ à C₁₂, un groupe phényle ou naphthyle alcoyl-, alcoxy ou alcoylthio-substitué, un groupe thiényle, pyridyle, β-acétoxy-éthyle ou β-carboxy-éthyle ou un groupe de la formule



dans laquelle R¹ et R² possèdent la signification définie ci-dessus et X désigne un groupe phénylène, un groupe aliphatique bivalent en C₂ à C₆ ou un groupe cycloaliphatique bivalent en C₃ à C₆, l'un au moins des restes R¹ à R³ pouvant le cas échéant comporter une insaturation oléfinique, étant cependant exclus les composés des formules



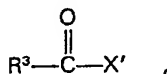
et



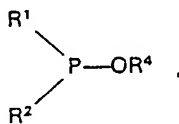
2. Dérivés d'oxydes d'acyl-phosphines suivant la revendication 1, caractérisés en ce que R³ représente un groupe aliphatique tertiaire.

3. Dérivés d'oxydes d'acyl-phosphines suivant la revendication 1, caractérisés en ce que R³ représente un groupe phényle mono-, di- ou tri-alcoyl-substitué par un ou des radicaux alcoyle en C₁ à C₆.

4. Procédé de préparation de dérivés d'oxydes d'acyl-phosphines suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on fait réagir un halogénure d'acide de la formule générale



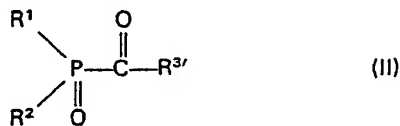
dans laquelle X' désigne un atome de chlore ou de brome et R³ possède la signification définie, et une phosphine de la formule générale



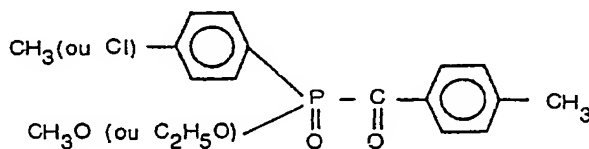
0 007 508

dans laquelle R¹ et R² possèdent la signification définie et R⁴ désigne un radical alcoyle en C₁ à C₈ à chaîne droite ou ramifiée ou un groupe cyclo-alcoyl en C₅ ou C₆, à des températures comprises entre -30 et +130°C, éventuellement en présence d'un solvant organique inerte.

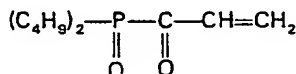
5. Utilisation d'oxydes d'acyl-phosphines de la formule générale



suivant l'une des revendications 1, 2 et 3, dans laquelle R^{3'} possède les significations définies pour R³ et peut en outre représenter un groupe méthyle ou phényle, ainsi que des oxydes d'acyl-phosphines des formules



et

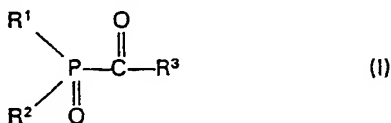


comme photo-initiateurs dans des compositions photopolymérisables.

6. Utilisation d'oxydes d'acyl-phosphines suivant la revendication 5 en combinaison avec des amines secondaires et(ou) tertiaires.

Claims

1. An acylphosphine oxide compound of the general formula

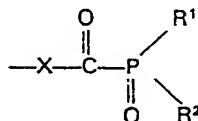


where

R¹ is a straight-chain or branched alkyl of 1 to 6 carbon atoms, cyclohexyl, cyclopentyl, aryl which is unsubstituted or substituted by halogen, alkyl or alkoxy, or an S-containing or N-containing five-membered or six-membered heterocyclic radical,

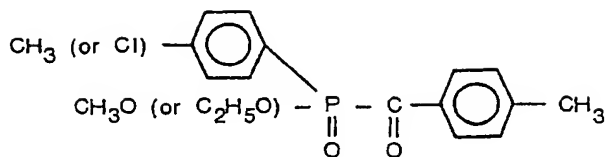
R² has one of the meanings of R¹ (but R¹ and R² may be identical or different), or is alkoxy of 1 to 6 carbon atoms, aryloxy or aralkoxy, or R¹ and R² together with the P atom form a benzo-1,3,2-dioxo-phospholane ring, and

R³ is straight-chain or branched alkyl of 2 to 18 carbon atoms; a cycloaliphatic radical of 3 to 12 carbon atoms; phenyl or naphthyl which are substituted by alkyl, alkoxy or thioalkyl; thienyl or pyridyl; β-acetoxyethyl or β-carboxyethyl; or is the group

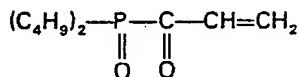


where R¹ and R² have the above meanings and X is phenylene, an aliphatic divalent radical of 2 to 6 carbon atoms or a cycloaliphatic divalent radical of 3 to 6 carbon atoms, and one or more of the radicals R¹ to R³ may be olefinically unsaturated, with the proviso that compounds of the formulae

0 007 508



and

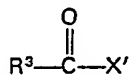


are excluded.

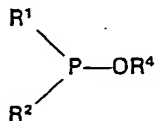
2. An acylphosphine oxide compound as claimed in claim 1, wherein R^3 is a tertiary aliphatic radical.

3. An acylphosphine oxide compound as claimed in claim 1, wherein R^3 is mono-, di- or tri-alkyl-substituted phenyl, each alkyl being of 1 to 8 carbon atoms.

4. A process for the preparation of an acylphosphine oxide compound as claimed in any of the preceding claims, wherein an acid halide of the general formula

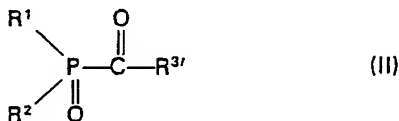


where X' is chlorine or bromine and R^3 has the above meaning, is reacted with a phosphine of the general formula

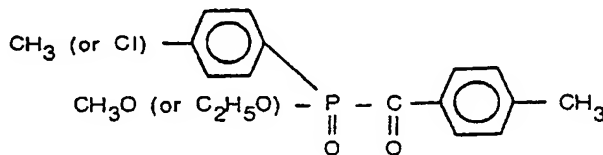


where R^1 and R^2 have the above meanings and R^4 is straight-chain or branched alkyl of 1 to 6 carbon atoms or cycloalkyl of 5 or 6 carbon atoms, at from -30 to $+110^\circ\text{C}$, in the presence or absence of an inert organic solvent.

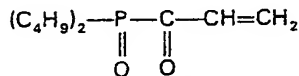
5. Use of an acylphosphine oxide of the general formula



as claimed in claims 1, 2 or 3, where $\text{R}^{3'}$, in addition to R^3 , may be methyl or phenyl, and of an acylphosphine oxide compound of the formula



or



as a photoinitiator in photopolymerizable compositions.

6. Use of an acylphosphine oxide as claimed in claim 5 in combination with a secondary and/or tertiary amine.

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 79102347.6

Anmeldetag: 09.07.79

Int. Cl.: **C 07 F 9/53, C 07 F 9/32,**
C 07 F 9/65, C 08 F 2/50,
C 08 K 5/53, G 03 C 1/68,
G 03 F 1/02

Priorität: 14.07.78 **DE 2830927**
 14.03.79 **DE 2909994**
 14.03.79 **DE 2909992**

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.02.80
 Patentblatt 80/3

Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT NL SE**

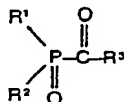
Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
 Recherchenberichts: 29.10.80 Patentblatt 80/22

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

Erfinder: **Lechtken, Peter, Dr. Chem., Ludwigshafener**
Strasse 6b, D-6710 Frankenthal (DE)
 Erfinder: **Bueth, Ingolf, Dr. Chem., Londoner Ring 15,**
D-6700 Ludwigshafen-Pfingstweide (DE)
 Erfinder: **Bronstert, Bernd, Dr. Chem.,**
Sonnenstrasse 12b, D-6710 Frankenthal (DE)
 Erfinder: **Hesse, Anton, Dr. Chem.,**
Peter-Nickel-Strasse 15, D-6946 Lutzelsachsen (DE)
 Erfinder: **Hoffmann, Gerhard, Dr. Chem.,**
Pappelstrasse 22, D-6701 Otterstadt (DE)
 Erfinder: **Jacobi, Manfred, Dr. Chem., Heidelberger**
Ring 32b, D-6710 Frankenthal (DE)
 Erfinder: **Lynch, John, Dr. Chem., Prager Strasse 33,**
D-6700 Ludwigshafen (DE)
 Erfinder: **Trimbom, Werner, Dr. Chem.,**
Hardenburgstrasse 22, D-6703 Limburgerhof (DE)
 Erfinder: **Vyval, Rudolf, Dipl.-Ing.,**
Alwin-Mittes-Platz 11, D-6700 Ludwigshafen (DE)

Acylphosphinoxidverbindungen, ihre Herstellung, ihre Verwendung, photopolymerisierbare Aufzeichnungsmasse und
 Verfahren zur Herstellung von Reliefformen.

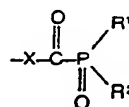
Die Erfindung betrifft Acylphosphinoxid-Verbindungen
 der allgemeinen Formel



wobei R¹ für einen Alkylrest, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Aryl-, halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Aryl-, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht;

R² die Bedeutung von R¹ hat, wobei R¹ und R² untereinander gleich oder verschieden sein können, oder für einen Alkoxyrest, für einen Aryloxy- oder einen Arylalkoxyrest steht, oder R¹ und R² miteinander zu einem Ring verbunden sind;

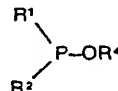
R³ für einen Alkylrest, einen cycloaliphatischen Rest, einen alkyl-, alkoxy- oder thioalkoxy-substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht, wobei die Reste R³ gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen tragen, oder für die Gruppierung



steht, worin R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und X für einen Phenylrest oder einen aliphatischen oder cycloaliphatischen zweiwertigen Rest steht; und wobei gegebenenfalls mindestens einer der Reste R¹ bis R³ olefinisch ungesättigt ist, ein Verfahren zur Herstellung dieser Acylphosphinoxidverbindungen aus Säurehalogeniden der allgemeinen Formel



worin X für Chlor oder Brom steht und einem Phosphin der allgemeinen Formel



sowie die Verwendung dieser Acylphosphinoxide als Photo-
 initiatoren in photopolymerisierbaren Massen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	Chemical Abstracts Band 72, Nr. 24, 15. Juni 1970 Columbus, Ohio, USA A.:N. PUDOVIK "Reactions of dibutyl- and diphenylphosphinous acids with satu- rated and unsaturated carboxylic acid chlorides" Seite 382, Spalte 2, Abstract Nr. 132877 N & Dokl. Akad. Nauk SSSR, Band 190, Nr. 5, 1970, Seiten 1121 bis 1123 (Russ)	1	
A	DE - A1 - 2 556 830 (CIBA-GEIGY) * Seiten 7, 8 *	17-23	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	US - A - 3 668 093 (RETTIG) * Spalte 1, Zeilen 28 bis 30 *	17-23	
A	DE - A - 1 518 687 (CIBA)		
A	DE - A - 125 488 (CIBA-GEIGY)		
A	DE - C - 1 010 965 (HENKEL)		
A	CH - A5 - 573 461 (HOECHST)		

0007508



Europäisches
Patentamt

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Alle Anspruchsgebühren wurden innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden,
- nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

X MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung; sie enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Ansprüche: (1), 2, 3, (4), 5, 7, (8-16)
Ansprüche: (1), (4), 6, (8-16)
Ansprüche: (10, 11)
Ansprüche: 17-23

() = teilweise

Nähere Erläuterungen siehe Anlage 1

- ☒ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind,
- nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen.
- nämlich Patentansprüche:



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0007508

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 2347.6

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	Chemical Abstracts Band 78, Nr. 17, 30. April 1973 Columbus, Ohio, USA H. KUNZEK et al. "Reaction of acid chlorides with trimethylsilyldiphenylphosphine. II. Preparation and properties of aromatic acid phosphides" Seite 499, Spalte 1, Abstract Nr. 111448 G & J. Organometal. Chem. Band 49, Nr. 1, 1973, Seiten 149 bis 156	1,3, 4,8	C 07 F 9/53 C 07 F 9/32 C 07 F 9/58 C 07 F 9/65 C 08 F 2/50 C 08 K 5/53 G 03 C 1/68 G 03 F 1/02
X	Chemical Abstracts Band 69, Nr. 5, 29. Juli 1968 Columbus, Ohio, USA A.I. RAZUMOV et al. Reactivity of organophosphorus carbonyl-containing compounds. IV. Synthesis properties and structure of acylphosphonates" Seite 1821, Spalte 1, Abstract Nr. 19263 J & Zh. Obshch. Khim., Band 37, Nr. 12 1967, Seiten 2738 bis 2742 (Russ)	1,3, 4,9	C 07 F 9/32 C 07 F 9/53 C 07 F 9/58 C 07 F 9/65 C 08 F 2/00 C 08 F 2/50 C 08 F 283/00 C 08 K 5/53
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Berlin	Abschlußdatum der Recherche 08-07-1980		Prüfer KAPTEYN /KRAIL

THIS PAGE BLANK (USPTO)